

25. D. Strömholm: Ueber ein Doppelsalz des Jodsilbers.

(Eingegangen am 20. December 1902.)

Man ist überrascht, beim Behandeln von Lösungen des Tetraäthylammoniumjodids mit Silbersalzen nicht gelbe, sondern weisse Niederschläge zu erhalten. Es rührt dies von der Entstehung eines Doppelsalzes her, welches sich von den wenigen, früher beschriebenen Doppelsalzen des Jodsilbers durch seine Beständigkeit unterscheidet; Letztere sind nämlich nur bei Verwendung von concentrirten Lösungen des Alkalijodides darstellbar. Auch durch seinen hohen Gehalt an Jodsilber unterscheidet sich das neue Doppelsalz von früher beschriebenen Doppelsalzen der Silberhalogene. Seine Formel ist nämlich $(C_2H_5)_4NJ + 2AgJ$.

Wenn man die Lösung des Jodids mit Chlorsilber schüttelt; bleibt das Chlorsilber scheinbar unverändert, sodass es aussieht, als ob gar keine Reaction stattgefunden hat. [Aehnliches habe ich auch bei einigen quartären Ammoniumjodiden mit einem aromatischen Radical beobachtet. Auch unter der Lösung eines unbeständigen Additionsproductes von Aethylenäthylidendisulfid und Jodmethyl¹⁾ bleibt Chlorsilber weiss; ich glaubte, es habe hier keine Reaction stattgefunden, eine Behauptung, die jetzt bis auf Weiteres zu suspendiren ist.] Bei näherer Untersuchung findet man, dass im ersten Moment eine schwache Gelbfärbung zu beobachten ist, dass der Niederschlag beim Kochen mit reinem Wasser gelb wird, und dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Chlorsilber eine dauernde Gelbfärbung eintritt. Aus überschüssigen Jodid und Silberoxyd erhält man einen rein weissen Niederschlag. Zur Reindarstellung bin ich folgendermaassen verfahren. Eine Lösung von Tetraäthylammoniumjodid wurde mit etwa der Hälfte der zur völligen Umsetzung berechneten Menge Silbernitrat versetzt; im ersten Augenblicke beobachtet man Gelbfärbung, bald wird aber der Niederschlag rein weiss, chlorsilberähnlich; er wurde abgesogen und auf Thon getrocknet; er enthielt dann noch bedeutende Mengen Beimischungen aus der Mutterlauge, nach dem Waschen mit einer 1.5-procentigen Lösung von Tetraäthylammoniumjodid war das Doppelsalz, wie die Analysen zeigen, jedoch beinahe rein.

Die so enthaltene Substanz war rein weiss, sodass der Verdacht einer Beimischung von kleinen Mengen Jodsilber nicht entstehen konnte; sie war gegen Tageslicht völlig beständig. Beim Erhitzen war sie noch bei 215° rein weiss und ungeschmolzen, dann zeigten sich Anzeichen einer Sinterung, bei 225 — 230° schmolz sie zur lichtgelben Flüssigkeit

¹⁾ D. Strömholm. Om Sulfin- och Tetinföreningar. Doctordissertation, Upsala 1899, S. 44.

unter Blasenwerfen. Beim Erhitzen im Porzellantiegel blieb endlich reines Jodsilber zurück, welches in der That in dieser Weise quantitativ bestimmt werden konnte (Analyse 2a).

Das Verhalten des Doppelsalzes lässt sich am besten unter Berücksichtigung der Reaction $[RJ, n AgJ] \leftrightarrow RJ + n AgJ$ begreifen; das Doppelsalz ist also unter Wasser nur beständig, wenn dieses RJ gelöst hält; doch genügt, im Gegensatz zu anderen Doppelsalzen des Jodsilbers, eine nur geringe Menge RJ, indem das Doppelsalz beim Kochen mit einer einprocentigen Lösung von Tetraäthylammoniumjodid noch nicht gelbstichig wird; dies muss auf ungewöhnlicher Kleinheit entweder der Löslichkeit oder der Dissociationsconstante des Doppelsalzes beruhen. Nimmt man dagegen die Jodionen aus der Lösung völlig oder beinahe weg, so wird das Doppelsalz völlig zersetzt; so habe ich den totalen Jodgehalt als Jodsilber einfach durch Erwärmen des Doppelsalzes mit einer verdünnten Silbernitratlösung bestimmt; ebenso den Gehalt an AgJ durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, welche das Jod von RJ entfernte; kleine, in Lösung gegangene Mengen Silber wurden durch Abdunsten des Filtrats zur Trockne und Zusatz von ein wenig Jodwasserstoffsäure zurückgewonnen. — Die Analysen wurden mit zwei verschiedenen Präparaten, 1 und 2, ausgeführt. Sie stimmten mit der Formel $(C_2H_5)_4NJ + 2AgJ$.

	Berechnet	Gefunden
C	13.20	(1) 13.42, (2) 13.53:
H	2.75	(1) 3.02, (2) 2.92.
AgJ	64.65	(1) 64.24, (2) 64.28, (2a) 64.15.
J	52.41	(1) 52.31, (2) 52.01.

Upsala, Universitätslaboratorium.

26. D. Strömholm: Tetraalkylpiperazoniumverbindungen.

(Eingegangen am 20. December 1902.)

Bei Untersuchungen über Quecksilberhaloïddoppelsalze und über Superjodide wollte ich auch ähnliche Verbindungen des Tetramethylpiperazoniums darstellen; in der Literatur habe ich dann über Tetraalkylpiperazoniumverbindungen nebst einer Notiz von A. W. Hofmann (Proc. 11, 278), dass er aus Piperazin und Jodäthyl u. a. auch $(C_2H_5)_2N_2(C_2H_5)_4J_2$ erhalten, nur eine Angabe von W. van Rijn (Centralblatt 1898, I, 380) gefunden, dass Piperazin nur drei Alkyle addirt, dass also Tetraalkylderivate nicht darzustellen sind. Ich will daher einige Analysen solcher Körper mittheilen.